

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平4-185607

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 F 2/44  
2/24  
2/38  
220/12  
C 08 J 3/16  
// C 08 L 33:00

識別記号

MCP  
MBP A  
MBT B  
MCJ  
MLY  
CEY

府内整理番号

8215-4 J  
7107-4 J  
7107-4 J  
8215-4 J  
7242-4 J  
7918-4 F

⑯ 公開 平成4年(1992)7月2日

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全11頁)

⑰ 発明の名称

保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末とその製造方法

⑱ 特 願 平2-314117

⑲ 出 願 平2(1990)11月21日

⑳ 発明者 大島 宣義

静岡県小笠郡大東町千浜3330番地 ヘキスト合成株式会社  
静岡研究所内

㉑ 発明者 野中 正規

静岡県小笠郡大東町千浜3330番地 ヘキスト合成株式会社  
静岡研究所内

㉒ 出願人 ヘキスト合成株式会社

東京都港区赤坂4丁目10番33号

㉓ 代理人 弁理士 渡辺 秀夫

## 明細書

## 1. 発明の名称

保護コロイド系再分散性アクリル樹脂  
エマルジョン粉末とその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 水溶性保護コロイドを使用しアクリル系  
単量体に対して0.1~50重量%の連鎖移動剤  
の存在下でアクリル系単量体を、所望により30  
重量%以下の共重合性単量体とともに乳化重合し  
て製造したエマルジョンを噴霧乾燥して得た保護  
コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉  
末。

(2) 噴霧乾燥するエマルジョンが、水溶性保  
護コロイドをアクリル系単量体100重量部に対  
して1~20重量部使用して製造したエマルジョ  
ンである、請求項1に記載された保護コロイド系  
再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末。

(3) 平均重合度500以下のポリビニルアル  
コール系保護コロイドを使用してアクリル系単量  
体を、所望により10重量%以下の共重合性単量

体とともに乳化重合して製造したエマルジョンに、  
エマルジョン中に存在するポリビニルアルコール  
系保護コロイドとの合計量がエマルジョンの全固  
形分に対して5~50重量%の範囲になる量の  
水溶性添加剤を配合し噴霧乾燥して得た、請求項  
1または2に記載された保護コロイド系再分散性  
アクリル樹脂エマルジョン粉末。

(4) 噴霧乾燥したエマルジョン粉末に抗粘結  
剤を混合した請求項1ないし3のいずれか1項に  
記載された保護コロイド系再分散性アクリルエマ  
ルジョン粉末。

(5) エマルジョン粉末がエマルジョンを抗粘  
結剤の存在下に噴霧乾燥した粉末である、請求項  
1ないし4のいずれか1項に記載された保護コロ  
イド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末。

(6) 抗粘結剤が無機質充填剤粉末である、請  
求項1ないし5のいずれか1項に記載された保護  
コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉  
末。

(7) 水溶性保護コロイドを使用しアクリル系

单量体に対して0、1～50重量%の連鎖移動剤の存在下でアクリル系单量体を、所望により30重量%以下の共重合性单量体とともに乳化重合してエマルジョン製造しついで噴霧乾燥することを特徴とする、保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

(8) 水溶性保護コロイドをアクリル系单量体100重量部に対して1～20重量部使用したことを特徴とする、請求項7に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

(9) 平均重合度500以下のポリビニルアルコール系保護コロイドを使用してアクリル系单量体を、所望により10重量%以下の共重合性单量体とともに乳化重合して製造したエマルジョンに、エマルジョン中に存在するポリビニルアルコール系保護コロイドの合計量がエマルジョンの全固形分に対して5～50重量%の範囲になる量の水溶性添加剤を配合し噴霧乾燥したことを特徴とする、請求項7ないし8のいずれか1項に記載さ

水中に再分散する性質を有するため、接着剤、塗料用バインダー、水性インキ用バインダー、繊維仕上剤、のほかコンクリート構造物、ブロック、パイプ、モルタル、スレートなどのセメント製品への混入剤など広範な用途に使用されている。

しかしながら、水にて再分散しうる合成樹脂エマルジョン粉末として知られているもの多くは、ビニルアセテート重合体またはその共重合体、つまりビニルアセテート系樹脂エマルジョン粉末であった。

例えば、特公昭60-5081号公報等には40重量%以上のビニルアセテートと、他の共重合製单量体との共重合体エマルジョン粉末の製造方法が記載されている。

そして、ビニルアセテート系樹脂は耐アルカリ性に劣り、アルカリによりケン化反応を起こし性能が劣化する。

一方アクリル系樹脂エマルジョンは種々の化学的、物理的性能がビニルアセテート系樹脂より優れているので各種の用途に使用され、ビニルアセ

れた保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

(10) エマルジョンを抗粘結剤の存在下に噴霧して乾燥することを特徴とする、請求項7ないし9のいずれか1項に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は水溶性保護コロイドと連鎖移動剤を使用して製造した、アクリル樹脂エマルジョンを粉末化した再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末とその製造方法に関する。

#### 〔従来技術〕

再分散性合成樹脂エマルジョン粉末は、合成樹脂エマルジョンを噴霧乾燥することにより製造され、合成樹脂エマルジョンに比較して粉末であることより取り扱いが容易で、輸送に便利であり、使用時には粉末を水に添加し攪拌することにより

テート樹脂の使用できない用途にも用いられている。

しかしながら再分散性の優れたアクリル系樹脂エマルジョンが知られていないのが現状である。

アクリル系樹脂エマルジョンを噴霧乾燥する試みも種々なされたが、いまだに再分散性に優れたアクリル系樹脂エマルジョン粉末は知られていない。

アクリル系樹脂エマルジョンの多くは、その製造時に乳化剤として界面活性剤が使用されており、これら界面活性剤を乳化剤として使用したアクリル系樹脂エマルジョンを噴霧乾燥するとアクリル系樹脂の粒子が2次粒子として凝聚してしまい、エマルジョン粉末の水への再分散性が全く失われてしまう。

また、ポリビニルアルコールや、メチルセルロースのごとき水溶性保護コロイドを用いたアクリル酸エステルおよび／またはエタクリル酸エステル等のアクリル系单量体もしくはこれらと共に他のアクリル系单量体との重合体エマルジョン、ことに他

の共重合成分に対するアクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルの共重合比率が70重量%以上の重合体エマルジョンを安定に製造することは、樹脂濃度が極めて低い場合を除いて困難であったため、これらのアクリル系樹脂エマルジョンを噴霧乾燥する試みは行われていなかった。樹脂濃度の低い、すなわち水の多いエマルジョンの噴霧乾燥は実質的に不可能である。

前述の通り、アクリル系樹脂はビニルアセテート系合成樹脂に比較して耐アルカリ性などの優れた皮膜物性を有しているが、エマルジョン粉末の再分散性の良くなことが大きな欠点であり、その解決が望まれていた。

#### [発明が解決した課題]

本発明者は、再分散性の優れたビニルアセテート系合成樹脂エマルジョン粉末が乳化剤として水溶性保護コロイドを使用したビニルアセテート系合成樹脂エマルジョンを噴霧乾燥することにより製造されていることに着目し、幾多の研究を続けた結果、水溶性保護コロイドと、連鎖移動剤を

併用して乳化重合して得られるアクリル系樹脂エマルジョンを噴霧乾燥することにより再分散性に優れたアクリル系樹脂エマルジョン粉末の得られることを解明し、本発明を完成した。

#### [課題を解決した手段]

本発明は、

(1) 水溶性保護コロイドを使用しアクリル系単量体に対して0.1～50重量%の連鎖移動剤の存在下でアクリル系単量体を、所望により30重量%以下の共重合性単量体とともに乳化重合して製造したエマルジョンを噴霧乾燥して得た保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末。

(2) 噴霧乾燥するエマルジョンが、水溶性保護コロイドをアクリル系単量体100重量部に対して1～20重量部使用して製造したエマルジョンである、請求項1に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末。

(3) 平均重合度500以下のポリビニルアルコール系保護コロイドを使用してアクリル系単量

体を、所望により10重量%以下の共重合性単量体とともに乳化重合して製造したエマルジョンに、エマルジョン中に存在するポリビニルアルコール系保護コロイドとの合計量がエマルジョンの全固形分に対して5～50重量%の範囲になる量の水溶性添加剤を配合し噴霧乾燥して得た、請求項1または2に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末。

(4) 噴霧乾燥したエマルジョン粉末に抗粘結剤を混合した請求項1ないし3のいずれか1項に記載された保護コロイド系再分散性アクリルエマルジョン粉末。

(5) エマルジョン粉末がエマルジョンを抗粘結剤の存在下に噴霧乾燥した粉末である、請求項1ないし4のいずれか1項に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末。

(6) 抗粘結剤が無機質充填剤粉末である、請求項1ないし5のいずれか1項に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末。

(7) 水溶性保護コロイドを使用しアクリル系単量体に対して0.1～50重量%の連鎖移動剤の存在下でアクリル系単量体を、所望により30重量%以下の共重合性単量体とともに乳化重合してエマルジョン製造しついで噴霧乾燥することを特徴とする、保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

(8) 水溶性保護コロイドをアクリル系単量体100重量部に対して1～20重量部使用したことと特徴とする、請求項7に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

(9) 平均重合度500以下のポリビニルアルコール系保護コロイドを使用してアクリル系単量体を、所望により10重量%以下の共重合性単量体とともに乳化重合して製造したエマルジョンに、エマルジョン中に存在するポリビニルアルコール系保護コロイドの合計量がエマルジョンの全固形分に対して5～50重量%の範囲になる量の水溶性添加剤を配合し噴霧乾燥したことを特徴と

する、請求項7ないし8のいずれか1項に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

(10) エマルジョンを抗粘結剤の存在下に噴霧して乾燥することを特徴とする、請求項7ないし9のいずれか1項に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末の製造方法。」である。

#### [作用]

本発明者らの研究によると、再分散性に優れたアクリル系樹脂エマルジョン粉末を得るには、アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステル等のアクリル系单量体またはこれらと共重合しうる单量体とを乳化重合する時点で水溶性保護コロイドの存在が必要不可欠である。

本発明者は、乳化重合時に生成するアクリル系樹脂粒子が水溶性保護コロイドとの結合を生じ、これが樹脂粉末の再分散性に優れた作用効果を費していると考える。

また、特に樹脂エマルジョンの噴霧乾燥を行つ

添加しても、単に水溶性保護コロイドが水中に存在するといはるだけでアクリル系樹脂粒子との結合がないので噴霧乾燥時にアクリル系樹脂粒子同士が融着し2次粒子の形成を防止する効果はなく、このアクリル系樹脂エマルジョン粉末も全く再分散性を示さない。

乳化重合する時点における連鎖移動剤の存在もまた重要である。それはアクリル系单量体と平均重合度500以下のポリビニルアルコール系保護コロイドとの親和性が悪いため、高濃度になると凝聚するので連鎖移動剤を加えて親和性を改善すると乳化重合反応が安定に進行する効果がある。連鎖移動剤としては通常使用されるものでよい。

本発明のアクリル系樹脂エマルジョン粉末は再分散性に優れており、粉末を水中に添加し搅拌することにより、容易に再乳化しアクリル系樹脂エマルジョンと同様に使用することができる。

本発明で使用するアクリル系单量体としては、アルキル基の炭素原子が1～12個のアクリル酸エステルおよびアルキル基の炭素原子が1～12

た時、水溶性保護コロイドがアクリル系樹脂粒子同士の融着を阻害し、噴霧乾燥後の粉末中でアクリル系樹脂粒子が個々に存在することにより、粉末を水中で搅拌すると水溶性保護コロイドによりアクリル系樹脂粒子が分散し、優れた再分散性を発揮するものと考えている。

本発明者の研究により界面活性剤を乳化剤として使用したアクリル系樹脂エマルジョンを噴霧乾燥したアクリル系樹脂エマルジョン粉末は、界面活性剤は低分子量であり、水溶性保護コロイドのごときアクリル系樹脂粒子を融着から保護する効果がなく、噴霧乾燥時にアクリル系樹脂粒子同士が融着し2次粒子を形成してしまい、このためアクリル系樹脂エマルジョン粉末が全く再分散性を示さないことが解明された。

乳化重合する時点で水溶性保護コロイドの存在が必要不可欠であることは、界面活性剤を乳化剤として使用したアクリル系樹脂エマルジョンに同量の水溶性保護コロイドを後添加したものとの差によって明らかである。水溶性保護コロイドを後

個のメタクリル酸エステルである。

またこれらと共重合する单量体としては、ステレン、メチルステレンなどの芳香族ビニル化合物、酢酸ビニル、α位で分歧した飽和カルボン酸のビニルエステル類、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、などの不飽和カルボン酸、ビニルホスフェート、アクリロニトリル、アクリルアミドおよびN-メチロールアクリルアミド、グリシジルメタクリレート、2ヒドロキシアルキルアクリレートなどの官能性单量体、その他エチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどがある。ジビニル化合物、ジ(メタ)アクリレート化合物、トリ(メタ)アクリレート化合物、テトラ(メタ)アクリレート化合物、ジアリル化合物、トリアリル化合物、テトラアリル化合物などの重合性不飽和基を2個以上有する单量体も使用される。具体的には、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルアジペート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチルジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、

トリメチロールプロパントリメタ)アクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルジシアヌレート、テトラアリルエキシエタン等が挙げられる。

共重合性の単量体の使用量はアクリル系単量体の30%以下用いられる。これらの単量体の使用量がアクリル系単量体の30%以上になるとアクリル樹脂の特徴が失われ、本発明の効果が劣化する。

本発明において、乳化剤として使用する水溶性保護コロイドとしては、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、澱粉誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド等が用いられる。

水溶性保護コロイドとしては粘度の小さいものが得られるエマルジョンの粘度が小さく、噴霧乾燥が良好に行われる利点がある。

その中でも再分散性の点からポリビニルアルコールが好ましい。ポリビニルアルコールは、各種重合度、各種ケン化度のものが使用され、各種変性ポリビニルアルコールも使用される。

その使用割合は単量体の種類、および連鎖移動剤の種類によって異なるので、一概には規定できないが、アクリル系単量体に対し、0.1~50重量%が使用される。

以下にその一例をあげて説明する。

メタノールを使用する場合は、単量体に対して15~50重量%が使用でき、ことに20~35重量%が好ましい。

トリクロロエチレンを使用する場合は、同じく1~20重量%が使用でき、ことに2~15重量%が好ましい。

アセトアルデヒドを使用する場合は、同じく0.1~10重量%が使用でき、ことに0.5~3重量%が好ましい。

ドデシルメルカブタンを使用する場合は、同じく0.1~10重量%が使用でき、ことに0.5~3重量%が好ましい。

前述の単量体を水溶性保護コロイドと連鎖移動剤の存在下で乳化重合して製造されたエマルジョンを噴霧乾燥することによって、水への再分散性

ポリビニルアルコールとして、分子量500以下のものがエマルジョンを増粘することが少ないので好適である。

水溶性保護コロイドの使用量は、単量体100重量部にたいして、1~40重量部が好ましい。

次に、本発明における連鎖移動剤としては、メタノール、エタノール、ブタノール、などのアルコール類、四塩化炭素、モノクロロメタン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、トリクロロエチレン、バーコロロエチレン、ターシャリブチルクロライド等のC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>の炭化水素のハロゲン置換体、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、アセトフェノン、アセトアルデヒド、アロビオンアルデヒド、カーブチルアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド等のC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>のカルボニル類、ドデシルメルカブタン、ラウリルメルカブタン、ノルマルメルカブタン、2-エチルヘキシルチオグリコレート、チオグリコール酸オクチル等のメルカブタン類の一種以上を使用することができる。

が良好であり、再分散性と皮膜の性能に優れた保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末がえられる。

乳化重合法としては、通常の乳化重合法が適用され、バッチ乳化重合法、単量体滴下乳化重合法、乳化モノマー滴下乳化重合法などの方法で行われる。

乳化重合の重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、ブチルパーオキサイドなどの過酸化物、およびこれら過酸化物と還元剤とを組合せたレドックス重合開始剤が用いられる。レドックス重合開始剤として、過酸化水素とレーアスコルビン酸の組合せが好適である。

噴霧乾燥には、液体を噴霧して乾燥する通常の噴霧乾燥機が使用出来る。噴霧の形式により、ディスク式やノズル式などがあるが、いずれの方法も使用される。また、熱源としても、熱風や加熱水蒸気などが用いられる。

乾燥条件は、噴霧乾燥機の大きさや種類、エマ

ルジョンの濃度、粘度、流量などによって選択すればよい。乾燥温度は100℃～150℃が適当であり、この乾燥温度の範囲内で、充分に乾燥した粉末が得られるように、他の乾燥条件を設定することが好ましい。100℃未満では充分な乾燥が行われず、150℃を超えると、アクリル系樹脂の熱による変質が発生するために好ましくない。乾燥は充分に行う事が必要で、余分な水分は、アクリル系樹脂エマルジョン粉末を凝集しブロック化する傾向がある。

本発明の保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末の水への再分散性をより向上するため、水溶性添加剤を加えることも出来る。水溶性添加剤は、噴霧乾燥前のエマルジョンに添加して噴霧乾燥すると均一に混合される利点がある。

水溶性添加剤の使用量は、エマルジョン製造時に使用された水溶性保護コロイドの使用量とも関係があり、噴霧乾燥前のエマルジョン固形分に対して、水溶性保護コロイドと水溶性添加剤の固形

その用途で使用される各種添加剤を配合しておくことも出来る。例えば、接着剤用における粘性改良剤、保水剤、粘着付与剤、増粘剤など、塗料用バインダーや水性インキ用バインダー用における粘性改良剤、増粘剤、顔料分散剤、安定剤など、繊維仕上剤用における繊維柔軟剤、増粘剤、平滑剤、帶電防止剤など、セメントやモルタルなどへの添加剤用におけるAE剤、減水剤、流動化剤、保水剤、増粘剤、防水剤なども適宜使用される。

本発明の保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末の貯蔵安定性を向上するために、抗粘結剤を使用することも好ましい。エマルジョン粉末の貯蔵安定性とは、貯蔵中に粉末同士が粘結して凝集しブロック化してしまう傾向をいい、樹脂の柔らかいものほどブロック化する傾向が強く、貯蔵安定性が悪い。

抗粘結剤は噴霧乾燥後のエマルジョン粉末に添加し均一に混合しても良いが、エマルジョンを噴霧乾燥する際に、エマルジョンを抗粘結剤の存在下に噴霧することが、均一な混合を行うことがで

分を5～50重量%とすることが好ましい。5重量%以下では、水への再分散性が充分とは言えず、50重量%以上では耐水性等が苦しく低下して水溶性樹脂の性質に近くなりエマルジョン粉末としての特徴が失われる。

水溶性添加剤として使用されるものとしては、水溶性高分子化合物が好ましく、前述の水溶性保護コロイドとして使用される、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、澱粉誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド等のほか、水溶性アルキッド樹脂、水溶性フェノール樹脂、水溶性尿素樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性グアナミン樹脂、水溶性ナフタレンスルホン酸樹脂、水溶性アミノ樹脂、水溶性ポリアミド樹脂、水溶性アクリル樹脂、水溶性ポリカルボン酸塩、水溶性ポリエステル樹脂、水溶性ポリウレタン樹脂、水溶性ポリオール樹脂、水溶性エポキシ樹脂なども使用される。

本発明において、保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末を使用する用途により

き、粘結防止効果のうえから好適である。

抗粘結剤としては、微粒子の無機粉末が好ましく、炭酸カルシウム、クレー、無水珪酸、珪酸アルミニウム、ホワイトカーボン、タルク、アルミニナホワイト、等が使用され、特に平均粒子径が約0.01～0.5μの無水珪酸、珪酸アルミニウム、炭酸カルシウムなどが好ましい。抗粘結剤の使用量は特に限定されないが、エマルジョン粉末に対して2～20重量%の範囲で用いるのが好ましい。2重量%以下では抗粘結剤を使用した効果が得られず、20重量%以上では、無機粉末の含有量が多くなりすぎてエマルジョン粉末としての特徴が失われるので好ましくない。

つぎに、実施例をあげて本発明を具体的に説明する。

#### 〔実施例〕

##### 実施例1

温度計、搅拌機、還流冷却器および滴下ロートを備えた内容量500mlの四ツロフラスコ中で次の組成の溶液を調整した。

|                       |        |
|-----------------------|--------|
| ポリビニルアルコール            |        |
| (ケン化度88モル%、平均重合度1500) |        |
|                       | 6重量部   |
| メタノール                 | 30重量部  |
| 酢酸ソーダ                 | 0.5重量部 |
| 水                     | 52重量部  |

別の单量体としてアクリル酸エチル100重量部を用意した。

ついで前記の四ツ口フラスコを内温70℃に加熱し、10%過硫酸カリウム水溶液1.5重量部を添加し、先に用意したアクリル酸エチルを約2時間にわたって滴下した。その間において、12%過硫酸ナトリウム水溶液2.5重量部を滴下中及び滴下終了後に分割して添加した。滴下終了後、さらに約2時間内温を72~75℃に保って攪拌をつづけ、重合反応を完結したのち冷却した。

得られた重合体分散液は凝固物がなく、固体分濃度5.6重量%、粘度153,000cPの乳白色の樹脂分散液であった。

|        |        |
|--------|--------|
| 重合体分散液 | 100重量部 |
| 水      | 100重量部 |

を均一に混合して分散液とした。

この分散液と分散液の固形分にたいして5%の量の無水珪酸微粉末とを別々に120℃の熱風中に同時噴霧乾燥し、平均粒径70μの樹脂粉末を得た。

#### 実施例2.

実施例1の单量体アクリル酸エチル100重量部にかえて、アクリル酸エチル90重量部と酢酸ビニル10重量部との混合单量体を用いた以外は、実施例1と同様にして重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液は凝固物がなく、固体分濃度5.5重量%、粘度136,000cPの乳白色の樹脂分散液であった。

|                       |        |
|-----------------------|--------|
| 重合体分散液                | 100重量部 |
| ポリビニルアルコール            |        |
| (ケン化度88モル%、平均重合度1500) | 15重量部  |

水 100重量部

を均一に混合して分散液とした。

この分散液と分散液の固形分にたいして5%の量の珪酸アルミニウム微粉末とを別々に120℃の熱風中に同時噴霧乾燥し、平均粒径80μの樹脂粉末を得た。

#### 実施例3.

実施例1の单量体アクリル酸エチル100重量部にかえて、アクリル酸エチル94重量部とメタクリル酸6重量部との混合单量体を用い、水の5.2重量部を7.2重量部に増量した以外は、実施例1と同様にして重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液は凝固物がなく、固体分濃度5.0重量%、粘度178,000cPの乳白色の樹脂分散液であった。

|        |        |
|--------|--------|
| 重合体分散液 | 100重量部 |
| 水      | 100重量部 |

を均一に混合して分散液とした。

この分散液と分散液の固形分にたいして8%の量の無水珪酸微粉末とを別々に120℃の熱風中に同時噴霧乾燥し、平均粒径60μの樹脂粉末を

得た。

#### 実施例4.

実施例1の单量体アクリル酸エチル100重量部にかえて、アクリル酸ブチル50重量部とアクリル酸2-エチルヘキシル50重量部との混合单量体を用い、水の5.2重量部を7.2重量部に増量した以外は、実施例1と同様にして重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液は凝固物がなく、固体分濃度5.0重量%、粘度178,000cPの乳白色の樹脂分散液であった。

|                  |        |
|------------------|--------|
| 重合体分散液           | 100重量部 |
| ナフタレンスルフォン酸ホルマリン |        |
| 縮合物              | 1.0重量部 |

水 100重量部

を均一に混合して分散液とした。

この分散液を120℃の熱風中に同時噴霧して乾燥し、平均粒径90μの樹脂粉末を得た。

#### 実施例5.

実施例1の单量体アクリル酸エチル100重量

部にかえて、アクリル酸ブチル 7.5 重量部とアクリロニトリル 2.3 重量部とテトラアリルオキシエタン 2 重量部の混合单量体を用い、水の 5.2 重量部を 7.2 重量部に増量した以外は、実施例 1 と同様にして重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液は凝固物がなく、固体分濃度 5.0 重量%、粘度 63,000 cP の乳白色の樹脂分散液であった。

|        |         |
|--------|---------|
| 重合体分散液 | 100 重量部 |
| 水      | 100 重量部 |

を均一に混合して分散液とした。

この分散液と分散液の固体分にたいして 10% の量の無水珪酸微粉末とを別々に 120°C の熱風中に同時噴霧乾燥し、平均粒径 6.0 μm の樹脂粉末を得た。

#### 実施例 6.

実施例 1 と同様の四ツ口フラスコ中で次の溶液を調製、

|              |         |
|--------------|---------|
| 重合体分散液       | 100 重量部 |
| メラミンホルマリン縮合物 |         |
| スルファン酸塩      | 10 重量部  |
| 水            | 100 重量部 |

を均一に混合して分散液とした。

この分散液と分散液の固体分にたいして 5% の量の無水珪酸微粉末とを別々に 120°C の熱風中に同時噴霧して乾燥し、平均粒径 8.0 μm の樹脂粉末を得た。

#### 実施例 7.

実施例 1 と同様の四ツ口フラスコ中で次の溶液を調製し、

|   |         |
|---|---------|
| ヒドロキシエチセルローズ<br>(20°Cにおける 2% 水溶液の粘度が<br>21~26 cP のもの) | 4 重量部   |
| メタノール   | 30 重量部  |
| 酢酸ソーダ   | 0.5 重量部 |
| 水   | 5.2 重量部 |

单量体としては、アクリル酸エチル 100 重量部を用いて、実施例 1 と同様にして重合体分散液を

|                           |         |
|---------------------------|---------|
| ポリビニルアルコール                |         |
| (ケン化度 8.8 モル%、平均重合度 1500) |         |
| 6 重量部                     |         |
| メタノール                     | 30 重量部  |
| 酢酸ソーダ                     | 1.0 重量部 |
| 水                         | 30 重量部  |

別に、次の单量体混合液を用意した。

|                     |         |
|---------------------|---------|
| アクリル酸エチル            | 9.4 重量部 |
| N-メチロールアクリルアミド      |         |
| 3 重量部               |         |
| メタクリル酸メチル           | 3 重量部   |
| ポリオキシエチレンラウリル硫酸エステル |         |
| ソーダ (30% 溶液)        | 8 重量部   |
| 水                   | 42 重量部  |

ついで実施例 1 と同様にして重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液は凝固物がなく、固体分濃度 5.0 重量%、粘度 131,000 cP の乳白色の樹脂分散液であった。

得た。

得られた重合体分散液は凝固物がなく、固体分濃度 5.5 重量%、粘度 78,000 cP の乳白色の樹脂分散液であった。

|        |         |
|--------|---------|
| 重合体分散液 | 100 重量部 |
| 水      | 100 重量部 |

を均一に混合して分散液とした。

この分散液と分散液の固体分にたいして 10% の量の珪酸アルミニウム微粉末とを別々に 120°C の熱風中に同時噴霧して乾燥し、平均粒径 7.0 μm の樹脂粉末を得た。

#### 実施例 8.

実施例 7 のヒドロキシエチセルローズ 4 重量部のかわりに、ポリビニルピロリドン (分子量 70 万) 6 重量部を用いた以外は、実施例 7 と同様にして重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液は凝固物がなく、固体分濃度 5.5 重量%、粘度 83,000 cP の乳白色の樹脂分散液であった。

|          |        |
|----------|--------|
| 重合体分散液   | 100重量部 |
| ポリカルボン酸塩 | 10重量部  |
| 水        | 100重量部 |

を均一に混合して分散液とした。

この分散液と分散液の固形分にたいして10%の量の無水珪酸微粉末とを別々に120°Cの熱風中に同時噴霧して乾燥し、平均粒径80μの樹脂粉末を得た。

#### 実施例9.

実施例1と同様の四ツ口フラスコ中で次の溶液を調製し、

|                                     |        |
|-------------------------------------|--------|
| ポリビニルアルコール<br>(ケン化度88モル%、平均重合度1500) | 100重量部 |
|                                     | 6重量部   |
| アセトアルデヒド                            | 1.5重量部 |
| 酢酸ソーダ                               | 0.5重量部 |
| 水                                   | 102重量部 |

单量体としては、アクリル酸エチル100重量部を用いて、実施例1と同様にして重合体分散液を得た。

|                                     |        |
|-------------------------------------|--------|
| 重合体分散液                              | 100重量部 |
| ポリビニルアルコール<br>(ケン化度88モル%、平均重合度1500) | 5重量部   |
|                                     | 100重量部 |

を均一に混合して分散液とした。

この分散液と分散液の固形分にたいして5%の量の無水珪酸微粉末とを別々に120°Cの熱風中に同時噴霧して乾燥し、平均粒径60μの樹脂粉末を得た。

#### 比較例1.

実施例1において使用したメタノール30重量部を使用せずに、水52重量部を水82重量部に代えた以外は実施例1と同様に乳化重合を行った。

乳化重合の途中で重合系が凝集しゲル状に固化してしまい、重合体分散液を得ることができなかった。

実施例1のように噴霧して乾燥することはできなかった。

得られた重合体分散液は凝固物がなく、固形分濃度50重量%、粘度64,000cPの乳白色の樹脂分散液であった。

|                                     |        |
|-------------------------------------|--------|
| 重合体分散液                              | 100重量部 |
| ポリビニルアルコール<br>(ケン化度88モル%、平均重合度1500) | 20重量部  |
| 水                                   | 150重量部 |

を均一に混合して分散液とした。

この分散液を120°Cの熱風中に噴霧して乾燥し、平均粒径70μの樹脂粉末を得た。

樹脂粉末100重量部に微粒子の炭酸カルシウム10重量部を添加して均一に混合した。

#### 実施例10.

実施例9のアセトアルデヒド1.5重量部のかわりに、トリクロロエチレン5重量部を用いた以外は、実施例9と同様にして重合体分散液を得た。

得られた重合体分散液は凝固物がなく、固形分濃度50重量%、粘度57,000cPの乳白色の樹脂分散液であった。

#### 比較例2.

実施例1において使用した、ポリビニルアルコール(ケン化度88モル%、平均重合度1500)6重量部を0.5重量部とした以外は、実施例1と同様に乳化重合を行った。

乳化重合の途中で重合系が凝集しゲル状に固化してしまい、重合体分散液を得ることができなかつた。

実施例1のように噴霧して乾燥することはできなかつた。

#### 比較例3.

実施例1において使用した、

|                                     |        |
|-------------------------------------|--------|
| ポリビニルアルコール<br>(ケン化度88モル%、平均重合度1500) | 6重量部   |
| メタノール                               | 30重量部  |
| 酢酸ソーダ                               | 0.5重量部 |
| 水                                   | 52重量部  |

の代わりに

|                   |         |
|-------------------|---------|
| ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ  | 3 重量部   |
| ポリオキシエチレンラクリルエーテル | 3 重量部   |
| メタノール             | 3.0 重量部 |
| 酢酸ソーダ             | 0.5 重量部 |
| 水                 | 7.0 重量部 |

とした以外は実施例 1 と同様に乳化重合を行った。

得られた重合体分散液は凝固物がなく、固体分濃度 5.0 重量%、粘度 5,000 cP の乳白色の樹脂分散液であった。

得られた重合体分散液を実施例 1 と同様に噴霧して乾燥し、平均粒径 6.0 μm の樹脂粉末を得た。  
比較例 4.

|                           |         |
|---------------------------|---------|
| 比較例 3 で得られた重合体分散液を使用して    |         |
| 重合体分散液                    | 100 重量部 |
| ポリビニルアルコール                |         |
| (ケン化度 8.8 モル%、平均重合度 1500) |         |
| 水                         | 100 重量部 |

得られた重合体分散液は凝固物がなく、固体分濃度 5.5 重量%、粘度 149,000 cP の乳白色の樹脂分散液であった。

得られた重合体分散液を実施例 1 と同様に噴霧して乾燥し、平均粒径 7.0 μm の樹脂粉末を得た。  
試験例 1.

実施例 1 ~ 10 で得られた樹脂粉末と比較例 3 ~ 6 で得られた樹脂粉末について、樹脂粉末の再分散性を比較するために、樹脂粉末 100 重量部を脱イオン水 100 重量部中に添加して攪拌機により充分攪拌して再分散性、外観およびその粘度を測定した。

試験結果は第 1 表の通りであった。

(以下余白)

を均一に混合して分散液とした。

得られた重合体分散液を実施例 1 と同様に噴霧して乾燥し、平均粒径 6.0 μm の樹脂粉末を得た。  
比較例 5.

実施例 1 において使用した、单量体のアクリル酸エチル 100 重量部の代わりに酢酸ビニル 100 重量部を使用した以外は実施例 1 と同様に乳化重合を行った。

得られた重合体分散液は凝固物がなく、固体分濃度 5.5 重量%、粘度 143,000 cP の乳白色の樹脂分散液であった。

得られた重合体分散液を実施例 1 と同様に噴霧して乾燥し、平均粒径 7.0 μm の樹脂粉末を得た。  
比較例 6.

実施例 1 において使用した、单量体のアクリル酸エチル 100 重量部の代わりに  
アクリル酸エチル 50 重量部  
酢酸ビニル 50 重量部  
を使用した以外は実施例 1 と同様に乳化重合を行った。

| 比 處  | 試験例  |      |      |      |      |      |
|------|------|------|------|------|------|------|
|      | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
| 外観   | 良    | 良    | 良    | 良    | 良    | 良    |
| 粘度   | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |
| 粒度   | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| 溶出時間 | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   |
| 溶出率  | 良    | 良    | 良    | 良    | 良    | 良    |
| 溶出時間 | 良    | 良    | 良    | 良    | 良    | 良    |
| 溶出率  | 良    | 良    | 良    | 良    | 良    | 良    |

\*: 第 1 表の試験の結果がばらばらだったため、結果表について削除した。

## (1) 再分散性

攪拌後、1時間静置して再分散液を観察する。

良 …… 再分散液が均一で樹脂の沈降がわずかである。

悪 …… 再分散液が透明な層と沈降した樹脂粉末の2層に分離してしまう。

## (2) 外観

再分散液の外観を観察する。

## (3) 粘度

再分散液の粘度をB.H型粘度計で測定する。

## 試験例2.

試験例1.における再分散性の試験によって得られた再分散液を室温乾燥して生成する皮膜の物性を比較するために、再分散液をポリエチレンフィルムに0.5mm厚に塗布して24時間室温乾燥して皮膜を生成し、皮膜の生成性、耐アルカリ性及び耐溶剤性を試験した。

試験結果は第1表の通りであった。

## (1) 皮膜の生成性

- |   |    |                      |
|---|----|----------------------|
| 良 | …… | 均一な皮膜となり、強韌な皮膜がえられる。 |
| 可 | …… | 均一な皮膜となるが皮膜に可換性がない。  |
| 悪 | …… | 皮膜が得られない。            |

## (2) 耐アルカリ性

皮膜10gを1規定の水酸化ナトリウム水溶液80ccで80°C 1時間処理し、塩酸で逆滴定する。

- |   |    |               |
|---|----|---------------|
| 良 | …… | 未ケン化ポリマー80%以上 |
| 悪 | …… | 未ケン化ポリマー20%以下 |

## (3) 耐溶剤性

皮膜10gをメタノール90ccに24時間没浸して皮膜の常態を観察する。

- |   |    |                     |
|---|----|---------------------|
| 良 | …… | 皮膜の溶解および膨潤が少ない。     |
| 悪 | …… | 皮膜の溶解してしまうか、膨潤が著しい。 |